Über Glimmlichtelektrolysen und über Elektrolysen mit aromatischen Säuren

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Kurt Theo Kestenholz
aus Lupsingen (Baselland)

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1942

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546710_0045

Über Glimmlichtelektrolysen und über Elektrolysen mit aromatischen Säuren

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Kurt Theo Kestenholz
aus Lupsingen (Baselland)

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1942

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Fr. Fichter* und Dr. *H. Erlenmeyer*.

Basel, den 11. Dezember 1941.

Prof. Dr. *W. Kuhn*
Dekan.

Herrn *Kurt Theo Kestenholz* wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 11. Dez. 1941 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 11. Dez. 1941 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Über Glimmlichtelektrolysen und über Elektrolysen mit aromatischen Säuren

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XXIII, Fasciculus Primus, 1940 und Volumen XXV, Fasciculus Quartus, 1942.

Einige Versuche über Glimmlichtelektrolyse; Tetrakalium-peroxydiphosphat.

Die von *F. Haber* und *A. Klemenc*[1]) zum ersten Male zur Darstellung von Persäuren herangezogene Glimmlichtelektrolyse hat in den letzten Jahren erneute Bearbeitung durch *A. Klemenc*[2]) und durch *P. Jolibois*[3]) gefunden.

Es interessierte uns, zu ermitteln, ob mit dieser offenbar sehr leistungsfähigen elektrochemischen Oxydationsmethode[4]) die *Kolbe*'sche Kohlenwasserstoffsynthese zu erzielen ist. Versuche, für deren Durchführung wir den Herren Dr. *G. Schetty* und Dr. *W. Schoenauer* zu Dank verpflichtet sind, ergaben indes sowohl mit Natriumacetat als mit Kaliumcapronat und mit dem Kaliumsalz des Malonsäure-mono-äthylesters, dass lediglich Oxydation der organischen Substanz stattfindet unter Entwicklung von Kohlendioxyd, aber ohne Bildung von synthetischen Kohlenwasserstoffen oder Diestern. Wir schliessen daraus, dass die Oxydationswirkung bei der Glimmlichtelektrolyse heftiger ist, als es die organischen Substanzen ertragen können; ähnliche Versuche mit ähnlichen Ergebnissen sind auch im Laboratorium von Prof. *Jolibois*[5]) angestellt worden.

Eine andere Frage, die uns im Zusammenhang mit der Glimmlichtelektrolyse entgegentrat, betrifft die Darstellung von Tetrakalium-peroxydiphosphat, $K_4P_2O_8$. Wir haben dieses Salz früher[6]) durch gewöhnliche Elektrolyse von alkalischen, fluoridhal-

[1]) Z.El.Ch. **20**, 485 (1914).

[2]) Zahlreiche Publikationen in der Z. physikal. Ch. unter dem Sammeltitel „Glimmlichtelektrolyse".

[3]) B. **71** [A], 73 (1938); Bl. [5] **5**, 1429 (1938).

[4]) Das Oxydationsmittel besteht nach *Jolibois* aus Hydroxylradikalen bzw. Sauerstoffatomen, nach *Klemenc*, Z. physikal. Ch. [A] **179**, 1 (1937); **182**, 91 (1938), aus angeregten Wassermolekeln.

[5]) Freundl. Privatmitteilung.

[6]) Letzte Veröffentlichung *Fr. Fichter* und *Ernst Gutzwiller*, Helv. **11**, 323 (1928).

tigen Kaliumphosphatlösungen gewonnen. Nun wurde, abgesehen von älteren Beobachtungen über das Verhalten von Phosphorsäure im Glimmlichtbogen[1]), neuerdings von *Pierre de Béco*[2]) angegeben, dass aus Kaliumorthophosphatlösungen durch Funkenelektrolyse eine reichliche Ausbeute an Hydroperoxyd entsteht, vielleicht durch Hydrolyse von primär gebildeter Peroxymonophosphorsäure H_3PO_5. Es war darum denkbar, dass die durch wiederholte gewöhnliche Elektrolyse derselben Lösung durchführbare Darstellung von Tetrakaliumperoxydiphosphat, wobei jedesmal viel Peroxymonophosphorsäure entsteht, die aber beim Stehen über Nacht teilweise zerfällt und teilweise sich in Peroxydiphosphat verwandelt, im Glimmlichtversuch besser verläuft.

Glimmlichtelektrolyse von Kaliumphosphatlösungen.

Ein Kolben von ca. 500 cm³ Inhalt trägt in seinem weiten Hals einen Gummistopfen mit einer innen gekühlten Kupferröhre, an der unten ein starker Platindraht als Anode des hochgespannten, einem Gleichrichter (1000 Volt[3])) entnommenen Gleichstroms angesetzt ist. Das Kupferrohr ist von einem Glasrohr umhüllt, das unten so stark verengert ist, dass eine Isolation mit Glaswolle oder Asbest genügt, um das Überspringen der Entladung auf das Kupfer zu verhindern. Unterhalb der engsten Stelle, durch welche der Platinstift durchführt, ist das Glasrohr glockenartig erweitert, wodurch das Hinaufspritzen der Lösung an die obere Kolbenwand vermieden wird. Der Kolben trägt seitlich einen vertikalen Stutzen, der zur Luftpumpe führt; ein senkrechter Kühler kondensiert den aus dem Elektrolyten entweichenden Dampf und hält damit das Flüssigkeitsvolumen aufrecht. Andererseits steht der Kolben durch zwei kurze wagrechte Rohrstücke mit einem ziemlich weiten, senkrechten Seitenrohr in Verbindung, so dass Gasraum und Flüssigkeitsraum kommunizieren; in diesem Rohr steht die Platinkathode in einer Tonzelle. Unten trägt der Kolben einen Glashahn, mit Hilfe dessen der Stand der Flüssigkeit reguliert werden kann. Ein Thermometer kontrolliert die Temperatur des Elektrolyten, die durch Kühlung mit Hilfe einer den ganzen Kolben samt Seitenrohr umgebenden Eis-Kochsalzmischung unterhalb von 12° bis höchstens 15° gehalten werden muss; jedesmal, wenn diese Grenze erreicht wird, unterbricht man den Strom und wartet ab, bis die Temperatur wieder genügend tief gesunken ist.

Mit dieser Apparatur gelingt es, durch richtige Einstellung des Gasdrucks (7—15 mm), der Stromstärke und der Kühlung ein regelmässiges Brennen des Glimmlichts während Stunden (mit den nötigen Pausen wegen Temperatursteigerung) aufrecht zu erhalten.

[1]) Z. El. Ch. **20**, 485 (1914); Z. physikal. Ch. [A] **154**, 385 (1931).
[2]) C. r. **207**, 623 (1938).
[3]) Gleichstrom aus 220 Volt Wechselstrom.

Die Peroxydiphosphat-Darstellung verläuft insofern analog wie bei der gewöhnlichen Elektrolyse, als auch hier nur ein Kaliumfluorid-haltiger Elektrolyt von bestimmter Alkalinität (ungefähr der Formel $K_{2,5}H_{0,5}PO_4$ entsprechend) brauchbare Ergebnisse liefert. Unmittelbar nach der Elektrolyse findet man reichlich Peroxy-monophosphorsäure (bzw. deren Kaliumsalz); bis zum andern Tag ist diese verschwunden, dafür hat sich das Kalium-peroxydiphosphat vermehrt.

Versuchsbeispiel: 10 g Mono-kaliumorthophosphat KH_2PO_4, 6,6 g Kaliumhydroxyd, 4,0 g Kaliumfluorid und 0,01 g Kaliumchromat[1]) werden zu 100 cm³ gelöst und mit einer Stromstärke von 0,24—0,25 Amp. bei höchstens 12° im Glimmbogen elektrolysiert, bis 1,5402 g Kupfer im Coulombmeter abgeschieden sind, entsprechend 77,9 Amp.-Min. Am folgenden Morgen wurden 2 cm³ Elektrolyt entnommen und jodometrisch titriert; verbraucht wurden 9,43 cm³ 0,01-n. $Na_2S_2O_3$, was, auf den ganzen Elektrolyten umgerechnet, 471,5 cm³ 0,01-n. $Na_2S_2O_3$ ausmacht. Davon sind abzuziehen 15,45cm³ $Na_2S_2O_3$ entsprechend dem vorhandenen Chromat, so dass 456,05 cm³ 0,01-n. $Na_2S_2O_3$ auf Rechnung des Tetrakalium-peroxydiphosphats kommen, entsprechend 0,7899 g $K_4P_2O_8$, während die den 1,5402 g Kupfer entsprechende Strommenge 8,3933 g $K_4P_2O_8$ hätte liefern können. Die Stromausbeute erreicht 9,4 %, sie übersteigt also nicht 100 %, wie in andern Glimmlichtelektrolysen, sondern ist ähnlich der Ausbeute bei der gewöhnlichen Elektrolyse. Man könnte sie vielleicht höher treiben durch stärkere Kühlung.

Wir haben in einem Dutzend ähnlicher Versuche meist ähnliche Ausbeuten erzielt, die gelegentlich über 10 % hinausgingen.

Versucht man aus einer derartigen Lösung festes Tetrakalium-peroxydiphosphat zu isolieren, indem man auf dem Wasserbad in einem lebhaften Luftstrom bei unter 80° einengt und krystallisieren lässt, so gewinnt man Präparate mit Gehalten von rund 40 % $K_4P_2O_8$. Weiter kommt man schwer, weil die vorhandene Menge von Tetrakalium-peroxydiphosphat im Vergleich zu den übrigen Bestandteilen der Lösung zu gering ist, um die Abscheidung reiner Krystalle zu ermöglichen.

[1]) Sein Zusatz ist eigentlich nur notwendig, wenn man die Tonzelle weglässt.

Kolbe'sche elektrochemische Synthesen mit aromatischen Säuren.

1. Einleitung.

Nachdem es *F. Fichter* und *H. Stenzl*[1]) gelungen war, durch Verwendung des Lösungsmittelgemisches Pyridin + Methylalkohol die Bedingungen zu schaffen, unter denen auch aromatische Säuren mit Erfolg der *Kolbe*'schen Kohlenwasserstoffsynthese unterworfen werden können, haben wir versucht, den Anwendungsbereich der

[1]) Roczniki Chemii **18**, 510 (1938); Helv. **22**, 425, 970 (1939); R. **59**, 503 (1940).

neuen Methode auszudehnen. Einerseits zogen wir eine aromatische γ,δ-ungesättigte Säure, die γ-Benzalbuttersäure

$$C_6H_5—CH=CH—CH_2—CH_2—COOH,$$

heran, da ja *F. Fichter* und *Th. Holbro*[1]) gezeigt hatten, dass bei γ,δ-ungesättigten Fettsäuren die *Kolbe*'sche Elektrosynthese gelingt; andrerseits prüften wir das Verhalten von drei Homologen der von *Fichter* und *Stenzl*[2]) untersuchten Phenoxy-essigsäure, nämlich der drei Isomeren o-, m- und p-Kresoxy-essigsäure. In allen vier Fällen war das Ergebnis positiv, wenn auch mit verschiedener Ausbeute, und besonders bei der γ-Benzal-buttersäure, mit einer unerwarteten Konstitution des Syntheseproduktes.

2. γ-Benzal-buttersäure.

a) Cinnamyl-essigsäure oder γ-Benzal-buttersäure I wurde hergestellt nach *E. Erlenmeyer* jun. und *A. Kreutz*[3]) durch Entcarboxylieren von Cinnamyl-malonsäure; im Vakuum destilliert und aus Petroläther umkrystallisiert zeigte sie den richtigen Schmelzpunkt 90°.

35,2 g (= 0,2 Mol) γ-Benzal-buttersäure wurden aufgelöst in einer Mischung von 35 cm³ wasserfreiem Pyridin und 40 cm³ absolutem Methylalkohol und vermischt mit 35 cm³ methanolischem n. Kaliumhydroxyd: die Säure wurde dadurch zu etwa $^1/_6$ neutralisiert. Der Elektrolysierapparat war von einfachster Art, indem ein kleiner Platinrührer von 1,6 cm² Oberfläche die Anode bildete, und eine von Wasser durchflossene Schlange aus dünnem Kupferrohr als Kathode diente. Bei einem Teil der Versuche wurden Anolyt und Katholyt durch eine Tonzelle getrennt und beide durch Kork und Calciumchloridröhren gegen die Luftfeuchtigkeit abgeschlossen, während der Rührer einen Quecksilberverschluss bekam. Durch diese Versuchsanordnung wollten wir die Möglichkeit einer Reduktion an der Kathode ausschliessen; wir hatten unter anderem an eine solche gedacht, um die gesättigte Natur des erhaltenen Kohlenwasserstoffes zu begreifen. Da aber trotz Anwendung des Diaphragmas derselbe Kohlenwasserstoff entstand und nur die an sich schon geringe Ausbeute noch mehr verschlechtert wurde, verzichteten wir in der Folge wieder auf die Tonzelle.

Nach 15-stündiger Elektrolyse mit einer Stromstärke von 0,5 Amp. (anodische Stromdichte 0,31 Amp./cm²), wobei insgesamt 450 Amp.-Min. oder 0,28 Faraday auf 0,2 Mol γ-Benzal-buttersäure durchgesandt worden waren, unter Aufrechterhaltung einer Temperatur von 35—40°, bei späteren Versuchen von 25—30°, wurde der immer noch sauer reagierende Elektrolyt auf dem Wasserbad von Methanol befreit und dann mit einer Mischung von 50 cm³ konz. Salzsäure und 50 cm³ Wasser das Pyridin gebunden, während sich ein Öl abschied, das mit Äther aufgenommen wurde; dabei bildete sich eine harzige Zwischenschicht (2 g). Die ätherische Lösung wurde dann mit Sodalösung durchgeschüttelt und damit 12,6 g Säuren herausgeholt; aus dem klebrigen Präparat gewannen wir bei der Destillation im Vakuum 6,5 g unverändertes Ausgangsmaterial zurück.

[1]) Helv. **20**, 333 (1937). [2]) Helv. **22**, 977 (1939).
[3]) B. **38**, 3505 (1905); *F. Fichter, A. Bauer*, B. **31**, 2002 (1898).

Die entsäuerte und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknete Ätherlösung hinterliess nach dem Verjagen des Lösungsmittels 14,5 g Neutralöl, das mit alkoholischem Kaliumhydroxyd verseift wurde. Aus der mit Wasser verdünnten alkalischen Lösung erhielten wir durch Ansäuern 6,5 g schmierige Säure, aus der durch Destillation im Vakuum noch etwas reines Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden konnte. Die klebrigen und schmierigen Säureportionen sind offenbar durch Polymerisation oder Hydroxylierung der γ-Benzalbuttersäure entstanden: im Neutralöl stecken diese Säuren, das unveränderte und das angegriffene Ausgangsmaterial, als Methylester. An solchen Estern, d. h. an hochsiedenden Fraktionen derselben, wurde gelegentlich das Molekulargewicht bestimmt und der doppelte Wert gefunden.

b) Am meisten interessierte uns der nicht verseifbare Teil. Denn wenn eine *Kolbe*'sche Elektrosynthese eingetreten war, so musste sich dort der synthetische ungesättigte Kohlenwasserstoff Diphenyl-octadien-(1,7) II finden, nach[1]):

$$\underset{\text{I.}}{C_6H_5—CH=CH—CH_2—CH_2—COOH} + O = \underset{\text{II.}}{C_6H_5—CH=CH—CH_2—\underset{\displaystyle CH_2}{\overset{\displaystyle |}{C}}H_2} + 2\,CO_2 + H_2O$$

War aber als Ausweichreaktion die *Hofer*- und *Moest*'sche Alkoholbildung erfolgt, so war Cinnamyl-carbinol III zu erwarten, nach:

$$C_6H_5—CH=CH—CH_2—CH_2—COOH + O = \underset{\text{III.}}{C_6H_5—CH=CH—CH_2—CH_2OH} + CO_2$$

Das Cinnamyl-carbinol (1^4-Oxy-1-[buten-(1^1)-yl]-benzol, β-Styryl-äthyl-alkohol, δ-Oxy-α-phenyl-α-buten) konnte im Elektrolysenprodukt entweder frei oder in Form seines Esters mit γ-Benzal-buttersäure vorkommen.

In der Tat teilten sich die 11,9 g des nicht verseifbaren Elektrolysenöls bei der fraktionierten Destillation unter 12 mm Druck in zwei Fraktionen, eine niedriger, um 100° siedende und eine höhere, zwischen 155 und 174° übergehende, aus der sich beim Stehen Krystalle ausschieden.

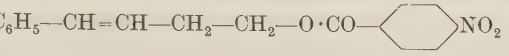
Aus den niedriger siedenden Anteilen gewannen wir bei wiederholter Destillation schliesslich eine gegen Permanganat und gegen Brom ungesättigte Fraktion vom Sdp.$_{12\ mm}$ 99—101°, die aus Cinnamyl-carbinol bestand.

5,590; 4,745 mg Subst. gaben 16,560; 14,050 mg CO_2 und 4,180; 3,505 mg H_2O

$C_{10}H_{12}O$ Ber. C 81,03 H 8,17%
Gef. „ 80,79; 80,76 „ 8,37; 8,26%

[1]) Wir formulieren rein empirisch, ohne Rücksicht auf die verschiedenen Theorien der Elektrolyse organischer Säuren.

Zur näheren Charakterisierung verwandelten wir das Cinnamylcarbinol durch Behandlung mit Pyridin und p-Nitrobenzoylchlorid in sein p-Nitrobenzoat IV, blassgelbe Nadeln aus Alkohol, Smp. 119°.

IV 

3,810; 4,010 mg Subst. gaben 9,605; 10,110 mg CO_2 und 1,820; 1,890 mg H_2O
2,870; 5,400 mg Subst. gaben 0,1294; 0,2401 cm³ N_2 (22°, 718 mm; 25°, 718 mm)

$C_{17}H_{15}O_4N$	Ber. C 68,66	H 5,09	N 4,71%
	Gef. „ 68,76; 68,76	„ 5,34; 5,27	„ 4,93; 4,81%

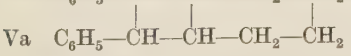
c) Der aus der höher siedenden Fraktion ausgeschiedene krystallisierte Stoff wurde aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert und schmolz dann bei 89—90°. Der Elementaranalyse nach liegt ein Kohlenwasserstoff der Formel $C_{20}H_{22}$ vor. Wir erhielten im ganzen aus allen unseren Versuchen 0,1—0,2 g dieses Körpers.

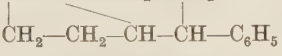
3,915; 5,240 mg Subst. gaben 13,130; 17,600 mg CO_2 und 3,040; 4,050 mg H_2O
0,745 mg Subst., 9,125 mg Campher, Schmelzpunktserniedrigung 12,86°

$C_{20}H_{22}$	Ber. C 91,54	H 8,46%	Mol.-Gew. 262,172
	Gef. „ 91,47; 91,60	„ 8,68; 8,65%	„ 310,7[1])

Obiger Elektrolysengleichung nach hätte dieser Kohlenwasserstoff das Diphenyl-octadien-(1,7) sein sollen; die Zusammensetzung entspricht auch dieser Formel, aber das von *W. Borsche* und *J. Wollemann*[2]) beschriebene Diphenyl-octadien-(1,7) siedet unter 11 mm bei 210—220°, also viel höher, schmilzt dagegen bei 61—62°, also viel niedriger. Am meisten aber überraschte uns das gänzliche Fehlen jedes ungesättigten Charakters bei unserem Kohlenwasserstoff, der sowohl gegen Brom als gegen Kaliumpermanganat beständig war, somit überhaupt keine Doppelbindung enthielt; diese Feststellung wurde auch durch eine Absorptionskurve[3]) im Ultraviolett bestätigt, für deren Aufnahme wir Herrn Privatdozent Dr. *H. Mohler* in Zürich verbindlichst danken.

Wir kommen somit auf Grund einer Anregung von Dr. *H. Stenzl*, der die ersten orientierenden Elektrolysen mit γ-Benzal-buttersäure durchführte, zum Schluss, dass der Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{22}$ an Stelle von Doppelbindungen eine Doppelringstruktur Va oder Vb, ähnlich den Truxinsäuren oder Truxillsäuren, aufweist:

Va 

Vb 

Die geringe Ausbeute an dem interessanten Stoff verhinderte leider weitere Versuche zur Stütze dieser Annahme.

---

[1]) Mit der ursprünglich von *K. Rast*, B. **55**, 1051 (1922), angegebenen Konstante 40000 berechnet sich das Molekulargewicht 254.

[2]) B. **45**, 3717 (1912).

[3]) Sie ist abgebildet in der handschriftlichen Diss. *K. Kestenholz*, Basel 1941, S. 53; das Manuskript kann entliehen werden von der Universitätsbibliothek Basel.

3. o-Kresoxy-essigsäure.

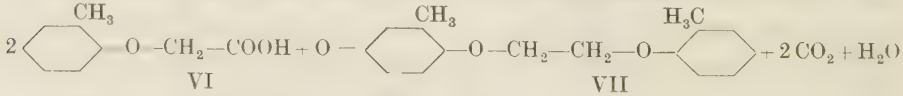
a) o-Kresoxy-essigsäure, o-Tolyläther-glykolsäure VI, wurde dargestellt nach *A. Oglialoro* und *G. Cannone*[1]) und nach *E. Mameli*[2]) und zeigte den Smp. 153—154°.

33,2 g (0,2 Mol) der Säure, 40 cm³ wasserfreies Pyridin, 10 cm³ Methylalkohol und 50 cm³ methanolisches n. Kaliumhydroxyd (das die Säure zu $^1/_4$ neutralisiert) wurden in einen durch Kork und Calciumchloridrohr verschlossenen Glasstutzen gebracht und dort mit einer rotierenden Platinanode von 4,62 cm² Oberfläche und einer wasserdurchflossenen Kupferschlange als Kathode mit 0,6 Amp. Stromstärke (anodische Stromdichte 0,13 Amp./cm²) 13 Stunden lang elektrolysiert; Elektrizitätsmenge 0,291 Faraday (statt 0,2 Faraday) auf 0,2 Mol Säure. Die Temperatur betrug 30°.

Ein auf der Kathode sitzender sandartiger Überzug wurde zum Elektrolyten gespült und dann der Methylalkohol auf dem Wasserbad abdestilliert. Der Rückstand wurde mit 100 cm³ Salzsäure (1 : 1) angesäuert, um das Pyridin zu binden, und mit Äther extrahiert. Dabei fielen etwa 5 g eines braunen amorphen Oxydationsprodukts[3]) aus. Die ätherische Lösung wurde nochmals mit Salzsäure geschüttelt, um die letzten Reste Pyridin zu entfernen, und dann wurden ihr mit verdünnter Natronlauge die vorhandenen Säuren entzogen. Aus der alkalisch-wässrigen Schicht gewannen wir beim Ansäuern 1,5 g reine o-Kresoxy-essigsäure zurück, neben 2 g einer harzigen Säure.

Hierauf wurde der Äther abgedampft und der Rückstand mit 20-proz. methanolischer Kalilauge verseift. Nach halbstündigem Kochen wurde der Methylalkohol abdestilliert und das zurückbleibende Öl mit Wasser und Äther behandelt; aus der wässrig-alkalischen Schicht fielen beim Zusatz von Salzsäure noch 0,2 g reine Kresoxy-essigsäure neben etwas harziger Säure aus.

Die ätherische Schicht enthielt nun nur noch die unverseifbaren neutralen Elektrolysenprodukte, die nach dem Verjagen des Äthers als gelbbräunliche halbfeste Masse (10,8 g) zurückblieben. Beim Destillieren unter 12 mm Druck ging von 65—95° eine kleine Menge eines hellgelben Öles (o-Kresol-methyläther ?; Sdp.$_{14\,mm}$ 63—64°) über, und bei 184—186° folgte die Hauptmenge (8 g), die sofort erstarrte, und nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol Nadeln (6,3 g, 27,3 % der theoretischen Ausbeute[4])) vom Smp. 85—86° bildete, die sich als Glykol-di-o-tolyläther VII erwiesen, und die also durch normale *Kolbe*'sche Synthese entstanden waren:



VI VII

4,750; 4,000 mg Subst. gaben 13,86; 11,645 mg CO_2 und 3,230; 2,740 mg H_2O

$C_{16}H_{18}O_2$ Ber. C 79,29 H 7,49%
Gef. „ 79,58; 79,40 „ 7,61; 7,66%

[1]) G. **18**, 511 (1888), Smp. 151°. [2]) C. **1914**, I. 139.
[3]) Vgl. die analogen Erscheinungen bei *Fichter* und *Stenzl*, Helv. **22**, 425 (1939).
[4]) Bezogen auf die verschwundene Säure.

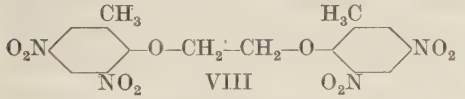
Dieser Äther ist von *W. Staedel*[1]) im Jahre 1882 beschrieben worden; er gab den Smp. 79° an.

b) Zur näheren Charakterisierung haben wir 1 g des erhaltenen Glykol-di-o-tolyläthers durch Eintragen in ein gekühltes Gemisch von 10 cm³ rauchender Salpetersäure und 12 cm³ konz. Schwefelsäure nitriert. Die erhaltene rote Lösung wurde nach zweistündigem Stehen bei Zimmertemperatur in Wasser gegossen, und das ausgeschiedene Öl mit Eisessig angerieben, wodurch 0,7 g eines gelben Krystallpulvers erhalten wurden. Nach wiederholtem Umkrystallisieren abwechselnd aus Benzol und aus Eisessig blieb der Schmelzpunkt konstant bei 159,5—160,5°. Die Elementaranalyse ergab das Vorliegen eines Tetranitrokörpers; hellgelbe Nädelchen aus Eisessig, etwas dunkler gelbe Blättchen aus Benzol, fast unlöslich in Alkohol und Petroläther, leicht löslich in Pyridin.

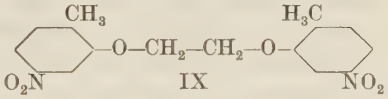
4,070; 4,400 mg Subst. gaben 6,805; 7,365 mg CO_2 und 1,265; 1,395 mg H_2O
4,050; 3,625 mg Subst. gaben 0,4733; 0,4243 cm³ N_2 (20°, 724 mm; 21°, 724 mm)

$C_{16}H_{14}O_{10}N_4$	Ber. C 45,48	H 3,34	N 13,28%
	Gef. „ 45,60; 45,65	„ 3,48; 3,55	„ 12,97; 12,95%

Wir vermuten, dass diesem Tetranitrokörper die Formel VIII eines Glykol-bis-[4,6-dinitro-2-methyl-phenyl]-äthers zukommt:



VIII

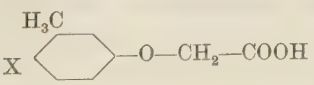


IX

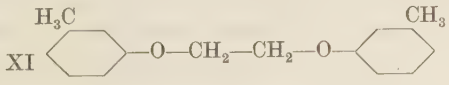
Ein Dinitroderivat IX, Glykol-bis-[5-nitro-2-methyl-phenyl]-äther, haben *L. Spiegel, N. Munblit* und *H. Kaufmann*[2]) beschrieben.

4. m-Kresoxy-essigsäure.

a) Die Elektrolyse der m-Kresoxy-essigsäure oder m-Tolyläther-glykolsäure X, dargestellt nach *A. Oglialoro* und *O. Forte*[3]), farblose Nadeln vom Smp. 103—104°, wurde auf dieselbe Art durchgeführt wie die der o-Kresoxy-essigsäure, und ergab bei der Aufarbeitung 8,2 g unverseifbares Produkt aus 33,2 g Säure, woraus nach einem kleinen Vorlauf unter 12 mm Druck die Hauptmenge bei 192-195° überging und sofort erstarrte. Aus Alkohol krystallisiert der erhaltene Körper in farblosen Blättchen, die sich mit dem von *L. Gattermann*[4]) beschriebenen Glykol-di-m-tolyläther XI als identisch erwiesen und bei 96,5—97° schmolzen; Ausbeute 5,5 g = 24% der Theorie.



X



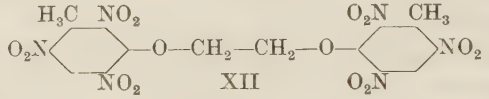
XI

[1]) A. **217**, 41 (1882). [2]) B. **39**, 3250 (1906).
[3]) G. **20**, 508 (1890), Smp. 102°. [4]) A. **357**, 378 (1907), Smp. 91°.

4,61; 3,755 mg Subst. gaben 13,415; 10,910 mg CO_2 und 3,150; 2,570 mg H_2O

$C_{15}H_{18}O_2$ Ber. C 79,29 H 7,49%
Gef. „ 79,36; 79,24 „ 7,64; 7,66%

b) Auch hier führten wir eine Nitrierung durch, deren Ergebnis ein Hexanitroderivat der vermutlichen Formel XII, also der Glykol-bis-[2, 4, 6-trinitro-3-methyl-phenyl]-äther vom Smp. 165,5—166° war, glänzende goldgelbe Blättchen, fast unlöslich in Alkohol, Äther und Petroläther, löslich dagegen in warmem Eisessig, in warmem Benzol und in warmem Pyridin; der Stoff ist explosiv.



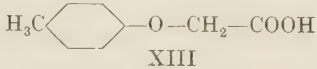
XII

4,080; 3,880 mg Subst. gaben 5,645; 5,380 mg CO_2 und 0,925; 0,900 mg H_2O
4,125; 3,395 mg Subst. gaben 0,5978; 0,4900 cm³ N_2 (21°, 724 mm; 24°, 724 mm)

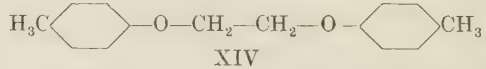
$C_{16}H_{12}O_{14}N_6$ Ber. C 37,49 H 2,36 N 16,41%
Gef. „ 37,73; 37,82 „ 2,53; 2,59 „ 16,04; 15,80%

5. p-Kresoxy-essigsäure.

Die Elektrolyse der nach *S. Gabriel*[1]) dargestellten, bei 136—137° schmelzenden p-Kresoxy-essigsäure XIII wurde in fast genau gleicher Weise durchgeführt wie die der beiden Isomeren, nur dass hier etwas mehr methanolische Kaliumhydroxydlösung nötig war, um die Stromstärke aufrecht zu erhalten; denn der amorphe, die Elektroden bedeckende Niederschlag war hier reichlicher. Das nicht verseifbare Produkt, 2,1 g, ging unter 12 mm Druck bei 200—202° über und erstarrte sofort: aus Alkohol krystallisierte es in weissen Täfelchen vom Smp. 133,5° (1,7 g = 8% der theoretischen Ausbeute) und erwies sich als identisch mit dem von *Fuchs*[2]) und später von *R. Schreiber*[3]) beschriebenen Glykol-di-p-tolyläther XIV.



XIII



XIV

2,590 mg Subst. gaben 7,525 mg CO_2 und 1,830 mg H_2O

$C_{16}H_{18}O_2$ Ber. C 79,29 H 7,49%
Gef. „ 79,24 „ 7,90%

6. Zusammenfassung der Ergebnisse.

a) Bei Anwendung des Lösungsmittelgemisches Pyridin + Methylalkohol erlauben die vier, teilweise mit methanolischem Kaliumhydroxyd neutralisierten Säuren: γ-Benzal-buttersäure, o-Kresoxy-essigsäure, m-Kresoxy-essigsäure, und p-Kresoxy-essigsäure die Durchführung der *Kolbe*'schen Kohlenwasserstoffsynthese.

[1]) B. **14**, 923 (1881), Smp. 135—136°.
[2]) B. **2**, 625—626 (1869). [3]) B. **24**, 196 (1891).

b) Dabei liefert die γ-Benzal-buttersäure einen Kohlenwasserstoff von der erwarteten Zusammensetzung $C_{20}H_{22}$, in dem aber überraschenderweise keine Doppelbindungen nachzuweisen sind. Es wird ihm darum eine der Truxillsäure ähnliche Doppelringstruktur zugeschrieben.

c) Neben der nur in geringem Umfang eintretenden Kohlenwasserstoffsynthese entsteht bei dieser Elektrolyse noch durch die Reaktion von *Hofer* und *Moest* der ungesättigte Alkohol Cinnamylcarbinol in etwas besserer Ausbeute: er wurde durch ein p-Nitrobenzoat charakterisiert.

d) Ein Teil des Ausgangsmaterials erleidet während der Elektrolyse Veresterung mit dem Methylalkohol, Polymerisation des Esters, und vielleicht Oxydation im Benzolkern.

e) Die drei Kresoxy-essigsäuren ergeben in normaler Reaktion drei isomere Glykol-di-tolyläther, wobei die Ausbeute bei der o-Kresoxy-essigsäure am höchsten, bei der p-Kresoxy-essigsäure am niedrigsten bleibt.

f) Der Glykol-di-o-tolyläther liefert bei der Nitrierung ein Tetranitroderivat, der Glykol-di-m-tolyläther ein Hexanitroderivat.

g) Neben den gewollten Elektrosynthesen verläuft bei diesen vier Beispielen, wie augenscheinlich bei allen aromatischen Säuren, die Bildung von hochmolekularen, praktisch unlöslichen, amorphen, offenbar durch Oxydation entstehenden Produkten, die unter Umständen die Elektroden bedecken und den Strom schwächen.

Curriculum vitae

Ich, Kurt Theo Kestenholz, heimatberechtigt in Lupsingen (Baselland), wurde am 3. August 1914 als Sohn des Albert Kestenholz, Primarlehrer, und seiner Gattin, Hulda, geb. Tschopp, in Zunzgen (Baselland) geboren, wo meine Eltern noch heute leben.

Von 1921 bis 1927 besuchte ich die Primarschule in Zunzgen und von 1927 bis 1930 die Bezirksschule in Böckten. Im Frühjahr 1930 trat ich in die 5. Klasse des Mat. Nat. Gymnasiums in Basel ein, wo ich im April 1934 das Maturitätsexamen bestand, worauf ich mich an der Universität Basel immatrikulierte, um Chemie zu studieren.

Zuerst arbeitete ich in der anorganischen Abteilung der Chemischen Anstalt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. F. Fichter. Im Januar 1937 bestand ich das Vorexamen in anorganischer Chemie. Anschliessend war ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe, später von Herrn Prof. Dr. P. Ruggli, mit organischen Arbeiten beschäftigt. Im November 1937 bestand ich das Nebenfachexamen in Physik und im Januar 1939 das Vorexamen in organischer Chemie.

Im April 1939 begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. F. Fichter die vorliegende Arbeit. Im Februar 1940 bestand ich das Nebenfachexamen in Botanik und im Februar 1941 dasjenige in Physikalischer Chemie. Im September 1941 fand die Dissertation ihren Abschluss, nachdem sie längere Zeit durch Aktivdienst unterbrochen worden war. Im Sommer-Semester 1941 war ich als Hilfsassistent im Laboratorium für anorganische Chemie tätig.

Im Verlaufe meiner Studien besuchte ich Vorlesungen und Praktika bei folgenden Herren Professoren und Dozenten:

F. Fichter, H. Rupe, P. Ruggli, H. Erlenmeyer, A. L. Bernoulli, W. Kuhn, F. Bürki, H. Mohler, A. Hagenbach, H. Zickendraht, M. Wehrli, E. Miescher, G. Senn, M. Geiger-Huber.

Allen diesen Herren danke ich für ihre Bemühungen aufs beste.

Ganz besonders möchte ich aber meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. F. Fichter, für seine wertvollen Ratschläge und Anregungen, sowie für sein mir stets erwiesenes Wohlwollen meinen herzlichsten Dank aussprechen.